

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-107496

(P2004-107496A)

(43) 公開日 平成16年4月8日(2004.4.8)

| | | |
|--------------------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int. Cl. ⁷ | F 1 | テーマコード (参考) |
| C09D 5/00 | C09D 5/00 Z | 4D075 |
| B05D 7/24 | B05D 7/24 3O1F | 4J034 |
| C08G 18/72 | B05D 7/24 3O2T | 4J038 |
| C09D 5/02 | C08G 18/72 Z | |
| C09D 175/04 | C09D 5/02 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁) 最終頁に続く | | |

| | | | |
|-----------|------------------------------|----------|---------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2002-272418 (P2002-272418) | (71) 出願人 | 000230135 |
| (22) 出願日 | 平成14年9月19日 (2002.9.19) | | 日本ポリウレタン工業株式会社 |
| | | | 東京都港区芝四丁目1番23号 |
| | | (72) 発明者 | 喜多 求 |
| | | | 神奈川県横浜市港北区綱島東3-5-37 |
| | | (72) 発明者 | 池本 満成 |
| | | | 神奈川県横浜市保土ヶ谷区狩場町303-389 |
| | | (72) 発明者 | 笹原 俊昭 |
| | | | 神奈川県横浜市瀬谷区本郷3-34-27 |
| | | Fターム(参考) | 4D075 BB24Z CA03 CA13 CA38 CA47 |
| | | | DA25 DB12 DB18 DB20 DB21 |
| | | | DB31 EA06 EA13 EB22 EB37 |
| | | | EB38 |
| | | 最終頁に続く | |

(54) 【発明の名称】 多孔質基材用下地処理剤及びその使用方法

(57) 【要約】

【課題】大気汚染を防止し、作業性の向上を図るとともに、耐水性を向上させた、多孔質基材用下地処理剤及びその使用方法を提供する。

【解決手段】自己乳化型ポリイソシアネート(A)及びポリオール(B)を水に分散させて得られる多孔質基材用下地処理剤、及びこれを多孔質基材に塗布・乾燥・硬化させることを特徴とする、多孔質基材用下地処理剤の使用法により解決する。なお、(A)はHDIのイソシアヌレート変性体と、オキシエチレン基を50質量%以上含有するアルコキシ(オキシアルキレン)モノオールとを反応物が好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

自己乳化型ポリイソシアネート（A）及びポリオール（B）を水に分散させて得られる多孔質基材用下地処理剤。

【請求項 2】

自己乳化型ポリイソシアネート（A）が、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体と、オキシエチレン基を50質量%以上含有するアルコキシ（オキシアルキレン）モノオールとを反応させて得られることを特徴とする、請求項1に記載の多孔質基材用下地処理剤。

【請求項 3】

請求項1又は2に記載の下地処理剤を、多孔質基材に塗布・乾燥・硬化させることを特徴とする、多孔質基材用下地処理剤の使用法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、作業性・低環境負荷性・耐水性に優れた下地処理剤及びその使用方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

多孔質基材として、石綿及び無石綿スレート板、酸カルシウム板、石膏系無機質板等の無機系基材、木材、紙、不織布、織物、プラスチックフォーム等の有機系基材等、種々のものがある。無機系基材は、多孔質で脆く、表面は粉状に取れ易く、また塩基性物質であるため被塗面にアルカリ物質が溶解、溶出しやすい特性がある。一方、有機系基材は、軟らかく柔軟性があり、釘や接着剤等により容易に接合させることができる反面、機械的強度は弱いという特性がある。

【0003】

これらの多孔質基材に下地処理なしで塗装すると、無機系基材の場合は、塗膜が養生テープ除去時や経時での水侵入又は凍結融解で剥がれたり、更には、塗膜表面が基材中のアルカリ物質の溶解、溶出等による白化現象で、塗膜外観を著しく損ったりする。一方、有機系基材の場合は、基材自身が吸湿・乾燥することにより、基材の膨潤・収縮が起こり、このため塗膜が物理変化に従わずに剥がれることがある。

【0004】

このため、多孔質基材の下地処理剤の検討がなされている。例えば、特許文献1では、乳化性親水基含有イソシアネートプレポリマーの水乳化液を無機系多孔質基材の下地処理剤に用いている。特許文献2では、低粘度のポリイソシアネートからなる下地処理剤を木材に含浸させた後、塗装する技術が示されている。

【0005】**【特許文献1】**

特開平6-92756号公報

【特許文献2】

特開平11-76929号公報

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

しかし、従来の水性ポリイソシアネート系下地処理剤では、塗膜の耐水性が不十分であり、また、無溶剤系のもものでは粘度が高く多孔質基材への含浸性が悪いものであった。一方、有機溶剤で希釈したものは、大気を汚染するばかりでなく、塗装作業者の人体にも悪影響を及ぼし、更には火災の危険性もあった。

【0007】

そこで本発明の目的は、大気汚染を防止し、作業性の向上を図るとともに、耐水性を向上させた、多孔質基材用下地処理剤及びその使用方法を提供することにある。

10

20

30

40

50

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、特定の下地処理剤及びその使用方法が、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】

すなわち、本発明は以下の(1)～(3)に示されるものである。

(1) 自己乳化型ポリイソシアネート(A)及びポリオール(B)を水に分散させて得られる多孔質基材用下地処理剤。

【0010】

(2) 自己乳化型ポリイソシアネート(A)が、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体と、オキシエチレン基を50質量%以上含有するアルコキシ(オキシアルキレン)モノオールとを反応させて得られることを特徴とする、前記(1)の多孔質基材用下地処理剤。

【0011】

(3) 前記(1)又は(2)の下地処理剤を、多孔質基材に塗布・乾燥・硬化させることを特徴とする、多孔質基材用下地処理剤の使用方法。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の多孔質基材用下地処理剤は、自己乳化型ポリイソシアネート(A)及びポリオール(B)を水に分散させて得られるものである。

【0013】

前記自己乳化型ポリイソシアネート(A)は、分散剤や乳化剤を用いることなく水に分散できるものであれば特に制限はない。自己乳化型ポリイソシアネート(A)は、有機ポリイソシアネートに、親水性極性基及び活性水素基含有化合物を反応させることで得られる。

【0014】

ここで有機ポリイソシアネートとしては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルレンジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルフロパネ-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルフロパネレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 4-ジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等の芳香族イソシアネート；ヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート(以下、HDIと略称する)、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、2-メチルヘンタン-1, 5-ジイソシアネート、リジンレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート；キシリレン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレン-1, 3-ジイソシアネート等の芳香脂肪族レンジイソシアネート；イソホロンレンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加キシレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタレンジイソシアネート、水素添加テトラメチルキシレンジイソシアネート等の脂環族レンジイソシアネート等が挙げられる。これらの有機レンジイソシアネートは、単独あるいは2種以上の混合物のいずれの形態で用いてもよい。更には、これらの有機レンジイソシアネートの種々の変性体、例えば、アダクト変性体、ビュレット変性体、カルボジイミド変性体、ウレトジオン変性体、ウレトイミン変性体等を、必要に応じて使用してもよい。

【0015】

上記した有機ポリイソシアネートの中でも、水分散安定性、塗膜の耐候性等の観点からは、無黄変イソシアネートであるHDIの変性体、特にHDIのイソシアヌレート変性体により好適である。

10

20

30

40

50

【0016】

親水性極性基及び活性水素基含有化合物としては特に制限されず、公知のものから1種以上を適宜選択して使用することが可能である。具体的な化合物としては、ポリ(オキシアルキレン)エーテル等のノニオン系の親水基： $-COOM$ 、 $-SO_3M$ （ M はアルカリ金属、アンモニウムを示す）等のアニオン系の親水基；四級アンモニウム等のカチオン系の親水基、を有する活性水素基含有化合物が挙げられる。

【0017】

ノニオン系の親水性極性基及び活性水素基含有化合物としては、例えば、活性水素基を1個以上含有するポリ(オキシアルキレン)エーテル、ポリ(オキシアルキレン)脂肪酸エステル等が挙げられる。

10

【0018】

上記ポリ(オキシアルキレン)エーテルの製造に際して開始剤として使用可能な活性水素基含有化合物としては、例えば、メタノール、 n -ブタノール、シクロヘキサノール、フェノール、エチレングリコール、フロビレングリコール、アニリン、トリメチロールフロパン、グリセリン等が挙げられる。中でも、イソシアネートの分散安定性の点からは、メタノール、エタノール、エチレングリコール等の分子量がより小さい（好ましくは、分子量が80以下の）アルコールを用いて、親水性をより高くすることが好ましい。

【0019】

他方、上記ポリ(オキシアルキレン)脂肪酸エステルの製造に使用可能な脂肪酸としては、酢酸、フロビオン酸、酪酸等が挙げられる。中でも、分散安定性の点からは、低級（好ましくは、炭素数が4以下の）脂肪酸を用いて、親水性をより高くすることが好ましい。

20

【0020】

該ポリ(オキシアルキレン)エーテル、ポリ(オキシアルキレン)脂肪酸エステル等に存在するポリエーテルの重合度は、3～90、更に5～50であることが好ましい。該ポリエーテルの基本繰返し単位としては、オキシエチレン基及び／又はオキシエチレン基を50質量%以上含有する混合オキシアルキレン基である。

【0021】

アニオン系の親水性極性基及び活性水素基含有化合物は、通常、活性水素基を1個以上有する有機酸類と、中和剤とからなる。該有機酸類及び中和剤としては、それぞれ単独又は2種以上の混合物のいずれも使用可能である。

30

【0022】

該有機酸類としては、例えば、 α -オキシフロビオン酸、オキシコハク酸、 γ -オキシコハク酸、 ε -オキシフロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸、ヒドロキシ酢酸、 α -ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシステアリン酸、リシノール酸、リシノエライジン酸、リシノステアロール酸、サリチル酸、マンデル酸等のヒドロキシ脂肪酸；オレイン酸、リシノール酸、リノール酸等の不飽和脂肪酸をヒドロキシル化したヒドロキシ脂肪酸；グルタミン、アスパラギン、リジン、ジアミノフロビオン酸、オルニチン、ジアミノ安息香酸、ジアミノベンゼンスルホン酸等のジアミン型アミノ酸；グリシン、アラニン、グルタミン酸、タウリン、アミノカプロン酸、アミノ安息香酸、アミノイソフタル酸、スルファミン酸等のモノアミン型アミノ酸；又は、2, 2-ジメチロールフロビオン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロール吉草酸等のカルボン酸含有ポリオール；イミノジ酢酸とグリシドールの付加物、5-ヒドロキシスルホイソフタル酸を用いたポリエステルポリオール、カルボン酸含有ポリオールを開始剤としたポリカプロラクトンポリオール、ポリエステルポリオール又はポリカーボネートポリオールとカルボン酸含有ポリオールとのエステル交換物等が挙げられる。

40

【0023】

上記した有機酸類としては数平均分子量500超～10,000の、高分子ポリオール類（ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール等）、前述の低分子グリコール、トリメチロールフロパン、グリセリン等の低分子ポリオール類、ポリアミン類等と、ポリカルボン酸無水物とを反応させ

50

て得られる（カルボキシル基を含有する）ハーフエステル混合物やハーフアミド混合物も使用可能である。

【0024】

上記した有機酸類とともにアニオン系の親水性極性基及び活性水素基化合物を構成する上記「中和剤」としては、アンモニア、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-アミノ-2-エチル-1-プロパノール等の有機アミン類；リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ類；等が挙げられる。中でも、塗膜乾燥後の耐候性や耐水性を向上させる点からは、熱によって容易に解離する揮発性の高いもの、例えばアンモニア、又は有機基の合計炭素数が9以下の低級アミン（トリメチルアミン、トリエチルアミン等）が好ましい。

【0025】

上記したカチオン系の親水性極性基及び活性水素基含有化合物は、通常、イソシアネート基と反応する活性水素基を1個以上含有する化合物（カチオン性親水性極性基含有化合物）とからなる。該カチオン性の親水性極性基及び活性水素基含有化合物は、例えば、三級アミン及び活性水素基含有化合物と、無機酸、有機酸、四級化剤のいずれから選択される1種以上のものからなる。

【0026】

該三級アミン及び活性水素基含有化合物としては、例えば、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン又は炭素数が2より大きいアルキル鎖を有するN-アルキルジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-フェニルジプロパノールアミン、N-メチルジイソプロパノールアミン、N, N'-ジヒドロキシエチルプロパノールアミン、トリエタノールアミン、N, N'-ジメチルエタノールアミン、N-メチル-ビス-(3-アミノプロピル)-アミン、N-メチル-ビス-(2-アミノプロピル)-アミン等が挙げられる。

【0027】

上記無機ないし有機酸としては、例えば、塩酸、酢酸、乳酸、シアノ酢酸、燐酸及び硫酸等が挙げられる。四級化剤としては、硫酸ジメチル、塩化ベンジル、ブROMOアセトアミド、クロロアセトアミド、又は、臭化エチル、臭化プロピル、臭化ブチル等のハロゲン化アルキルが挙げられる。また、その他のカチオン性親水性極性基含有化合物としては、第1級アミン塩、第2級アミン塩、第3級アミン塩、ピリジニウム塩等のカチオン性化合物が挙げられる。

【0028】

また、両性化合物、例えば第3級アミン含有ポリオールとスルホペタインとの反応物等も、上記四級化剤として使用可能である。

【0029】

親水性極性基及び活性水素基含有化合物は、分子骨格内に親水基を有しており、本発明に用いられる自己乳化性イソシアネートに水分散性を付与する効果を有する。自己乳化型ポリイソシアネート（A）中のイソシアネート基の反応性や安定性の点からは、親水性極性基及び活性水素基含有化合物はノニオン系であることが好ましく、特にオキシエチレン基を50質量%以上含有するアルコキシ（オキシアルキレン）モノオールが最も好ましい。

【0030】

本発明に用いられるポリオール（B）は、1分子中に脂肪族炭化水素基に水酸基を2個以上有するものであれば特に制限はない。このポリオール（B）としては、（数平均）分子量500未満の低分子ポリオール、数平均分子量500以上の高分子ポリオールがある。

【0031】

低分子ポリオールとしては、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4

10

20

30

40

50

ーブタンジオール（以後 1, 4-ＢＤと略称する）、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール（以後 1, 6-ＨＤと略称する）、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、3, 3-ジメチロールヘフタン、ジエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、2-エチル-1, 3-フロパンジオール、2-ノルマルフロビル-1, 3-フロパンジオール、2-イソフロビル-1, 3-フロパンジオール、2-ノルマルブチル-1, 3-フロパンジオール、2-イソブチル-1, 3-フロパンジオール、2-ターシャリーブチル-1, 3-フロパンジオール、2-メチル-2-エチル-1, 3-フロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-フロパンジオール、2-エチル-2-ノルマルフロビル-1, 3-フロパンジオール、2-エチル-2-ノルマルブチル-1, 3-フロパンジオール、2-エチル-3-エチル-1, 4-ブタンジオール、2-メチル-3-エチル-1, 4-ブタンジオール、2, 3-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 3, 4-トリエチル-1, 5-ペンタンジオール、トリメチロールフロパン、ジメチロールフロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ダイマー酸ジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、水素添加ビスフェノールＡ等が挙げられる。

【0032】

高分子ポリオールとしては、前述の低分子ポリオールを開始剤として、環状エステルや環状エーテル（エポキシ）を開環付加させて得られるポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等が挙げられる。また、前述の低分子ポリオールとポリカルボン酸から得られるポリエステルポリオール、前述の低分子ポリオールと低分子カーボネートから得られるポリカーボネートポリオール等も使用できる。

【0033】

本発明では、下地処理剤層に柔軟性を付与させ、かつ、水分散性が良好である、エチレングリコール、数平均分子量 2, 000 以下のポリエチレングリコールが好ましい。

【0034】

本発明の多孔質基材用下地処理剤の配合方法は、自己乳化型ポリイソシアネート（Ａ）を水に分散させてから、ポリオール（Ｂ）を添加・分散させてもよいし、水中に自己乳化型ポリイソシアネート（Ａ）及びポリオール（Ｂ）を同時に分散させてもよい。

【0035】

本発明の多孔質基材用下地処理剤の使用方法は、多孔質基材に、前記下地処理剤を塗布した後、乾燥・硬化させて使用するという方法である。

【0036】

塗布方法は、刷毛塗り、スプレー塗り、ロールコーター塗り等、通常塗料を塗布する方法が可能である。

【0037】

下地処理剤の塗布量は固形分換算で、 1 m^2 当り 10～200 ｇが好ましい。この塗布量が、 1 m^2 当り 10 ｇ未満では強化の効果がなく、逆に 200 ｇを越えると、下地処理剤が流れたり、含浸・浸透できずに表面に残り、硬化が遅くなり、中塗り塗料や上塗り塗料の塗装に支障をきたすことになることがある。

【0038】

塗布後の下地処理剤の乾燥・硬化方法は、多孔質基材を塗布する前に、基材をプレヒートしてから塗布してもよく、基材を塗布後、加熱乾燥してもよい。又、その両方でもよく、常温のまま乾燥してもよい。

【0039】

【発明の効果】

本発明により、大気汚染を防止し、作業性の向上を図るとともに塗膜の耐水性等に優れた多孔質基材用下地処理剤、及びその使用方法を提供することが可能となった。また本発明の下地処理剤は、有機系の多孔質基材にも適用可能である。

【0040】

【実施例】

本発明について、実施例、比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、実施例、比較例において「%」は「質量%」を意味する。

【0041】

〔イソシアヌレート変性ポリイソシアネートの製造〕

合成例 1

機、温度計、冷却器及び窒素ガス導入管のついた容量：1,000 ml の反応器に、ヘキサメチレンジイソシアネート 991 g、1,3-ブタンジオール 9 g とを入れた後、該反応器内を窒素置換して、しながら反応温度 80℃ に加温し、同温度で 2 時間反応させた。この反応液のイソシアネート基含有量を測定したところ、48.6% であった。次に触媒としてカフリン酸カリウム 0.2 g、助触媒としてフェノール 1.0 g を加え、60℃ で 6 時間イソシアヌレート化反応を行った。この反応液に停止剤としてリン酸を 0.14 g 加え、反応温度で 1 時間して停止反応を行った。この反応生成物を 130℃ × 0.04 kPa にて薄膜蒸留を行い、アロファネート基含有ポリイソシアネート NCO-1 を得た。NCO-1 は、淡黄色透明液体、イソシアネート基含有量 20.8%、粘度 2,500 mPa・S / 25℃、遊離 HDI 含有量 0.3%、官能基数 3.8、低分子グリコール含有量 2.6% であり、FT-IR 及び ¹³C-NMR からイソシアネート基、イソシアヌレート基及びウレタン基の存在が確認された。収率は 35% であった。前述と同様な反応器に、NCO-1 を 862 g、数平均分子量 400 のメトキシポリ（オキシエチレン）モノオールを 138 g を加え、80℃ で 4 時間反応させて、自己乳化型ポリイソシアネート P-1 を得た。P-1 のイソシアネート含量は 16.5%、25℃ の粘度は 2,730 mPa・S、平均官能基数は 3.5 であった。

【0042】

〔アロファネート基含有ポリイソシアネートの製造〕

合成例 2

合成例 1 と同様な反応器に、ヘキサメチレンジイソシアネートを 950 g、3-メチル-1,5-ペンタンジオールを 5 g 仕込み、90℃ で 2 時間ウレタン化反応を行った。反応生成物を FT-IR にて分析したところ、水酸基は消失していた。次に 2-エチルヘキサン酸ジルコニウムを 0.2 g 仕込み、110℃ にて 4 時間反応させた。反応生成物を FT-IR 及び ¹³C-NMR にて分析したところ、ウレタン基は消失していた。次いで、リン酸を 0.1 g 仕込み 50℃ で 1 時間停止反応を行った。停止反応後の反応生成物のイソシアネート含量は 40.4% であった。この反応生成物を 130℃ × 0.04 kPa にて薄膜蒸留を行い、アロファネート基含有ポリイソシアネートイソシアネート NCO-2 を得た。NCO-2 のイソシアネート含量は 19.2%、25℃ の粘度は 1,720 mPa・S、平均官能基数は 4.9、遊離のヘキサメチレンジイソシアネート含有量は 0.1% であった。また、NCO-2 を FT-IR 及び ¹³C-NMR にて分析したところ、ウレタン基は確認されず、アロファネート基の存在が確認された。また、ウレトジオン基及びイソシアヌレート基は痕跡程度であった。

合成例 1 と同様な反応器に、NCO-2 を 901 g、数平均分子量 400 のメトキシポリ（オキシエチレン）モノオールを 99 g、ジオクチルチンジラウレート 0.05 g 仕込み、80℃ で 4 時間反応させて、自己乳化型ポリイソシアネート P-2 を得た。P-2 のイソシアネート含量は 16.4%、25℃ の粘度は 1,980 mPa・S、平均官能基数は 4.6 であった。

【0043】

合成例 3

合成例 1 と同様な反応器に、ヘキサメチレンジイソシアネートを 975 g、メタノールを 25 g 仕込み、90℃ で 2 時間ウレタン化反応を行った。反応生成物を FT-IR にて分析したところ、水酸基は消失していた。次に 2-エチルヘキサン酸ジルコニウムを 0.2 g 仕込み、90℃ にて 3 時間反応させた。反応生成物を FT-IR 及び ¹³C-NMR に

て分析したところ、ウレタン基は消失していた。次いで、リン酸を0.1g仕込み50℃で1時間停止反応を行った。停止反応後の反応生成物のイソシアネート含量は42.1%であった。この反応生成物を130℃×0.04kPaにて薄膜蒸留を行い、イソシアネート含量が21.1%、25℃の粘度が118mPa・S、遊離のヘキサメチレンジイソシアネート含有量が0.1%、色数が20APHA、平均官能基数2.0のポリイソシアネートNCO-3を得た。NCO-3をFT-IR、¹³C-NMRにて分析したところ、ウレタン基はその存在が認められず、アロファネート基の存在が確認された。また、ウレトジオン基及びイソシアヌレート基は痕跡程度認められた。

合成例1と同様な反応器に、P-1を700g、NCO-3を300g仕込み、50℃に加熱して均一に混合して、自己乳化型ポリイソシアネートP-3を得た。P-3のイソシアネート含量は17.9%、25℃の粘度は1.060mPa・S、平均官能基数は2.8であった。

【0044】

〔多孔質基材用下地処理剤の配合・評価〕

実施例1～3、比較例1

高速機についた、容量：1.000mlの配合機に以下に示す配合でポリイソシアネート、ポリオール、及び水を仕込み、混合・分散させて、各種多孔質基材用下地処理剤を得た。

配合処方（実施例1～3）

ポリイソシアネートとポリオールの組合せ：表1の通り

イソシアネート基／水酸基＝1／1（モル比）

（ポリイソシアネート＋ポリオール）／水＝1／4（質量比）

配合処方（比較例1）

ポリイソシアネート：表1の通り

ポリイソシアネート／水＝1／4（質量比）

・分散条件

速度：2,000rpm

時間：3分

温度：室温

【0045】

前述の下地処理剤をケイ酸カルシウム板に、塗布量：100g/m²（ドライ）になるように刷毛塗りし、100℃にて20分間乾燥後、20℃にて65%RH条件下に7日間放置した。その後、下記製造例で得た水性アクリルエマルジョンクレー塗料を塗布量：20g/m²（ドライ）になるように刷毛塗りし、2日間室温で乾燥して塗装サンプルを得た。この塗装サンプルを用いて、各種試験を行った。結果を表1に示す。

【0046】

【表1】

10

20

30

| | 実施例 | | | 比較例 |
|--------------------|-------|---------|----------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 |
| 自己乳化型 ポリイソシアネート | P-1 | P-2 | P-3 | P-1 |
| ポリオール | EG | PEG-400 | PEG-1000 | なし |
| 試験結果 | | | | |
| 密着性 | 25/25 | 25/25 | 25/25 | 25/25 |
| 耐温水性 | ○ | ○ | ○ | △ |
| 耐熱性 | ○ | ○ | ○ | ○ |

10

【0047】

表1において

20

EG

: エチレングリコール

PEG-400

: 数平均分子量400のポリエチレングリコール

PEG-1000

: 数平均分子量1,000のポリエチレングリコール

【0048】

〔試験方法〕

密着性試験:

塗装サンプルの塗装面を2mm間隔、25マス目、クロスカットし、その後セロハンテープを圧着剥離し、残存マス目/全マス目に表示する。

耐温水性試験:

塗装サンプルを50℃の温水に連続2週間浸漬し、上塗り塗料のふくれを観察する。

30

評価 ○: 外観変化なし

△: ふくれが多少確認される

×: 全面に渡ってふくれが確認される

耐熱性試験:

80℃の熱水に2時間浸漬し、上塗り塗料のふくれを観察する。

評価 ○: 外観変化なし

△: ふくれが多少確認される

×: 全面に渡ってふくれが確認される

【0049】

実施例1～3及び比較例1の下地処理剤は、エマルジョンタイプであるため、低粘度であり、良好な塗工性であった。また、水性であるので作業環境も良好であった。一方、塗膜物性では、本発明の下地処理剤は、良好な密着性、耐水性、耐熱性を示した。しかし、ポリオールを使用しなかった比較例1は、耐水性が実施例までのレベルに達していなかった。

40

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C 0 9 D 175/12

F I

C 0 9 D 175/04

C 0 9 D 175/12

テーマコード (参考)

F ターム(参考) 4J034 CA01 CA03 CA04 CB03 CC02 CC03 CC12 CC26 CC45 CC52
 CC61 DA01 DF01 DG01 DG03 DH02 HA01 HA06 HA07 HC01
 HC02 HC03 HC12 HC22 HC35 HC46 HC52 HC63 HC64 HC66
 HC67 HC70 HC71 HC73 JA42 RA07
 4J038 DG271 DG281 DG291 NA04 NA23 NA27 PC04 PC06 PC08 PC10
 PC11